



AUSGEGEBEN AM  
16. DEZEMBER 1932

REICHSPATENTAMT  
PATENT-SCHRIFT

Nr 566 151  
KLASSE 12i GRUPPE 27

G 81157 II b 12i

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 1. Dezember 1932

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A. G. in Höllriegelskreuth b. München\*)

Gewinnung der Luftbestandteile mit höherem Siedepunkt als Sauerstoff

Patentiert im Deutschen Reiche vom 15. November 1931 ab

Es ist bekannt, daß sich von den Luftbestandteilen, die einen höheren Siedepunkt als Sauerstoff besitzen, in der folgenden Beschreibung werden diese kurz mit Krypton bezeichnet, nur ein geringer Teil bei der Zerlegung der Luft durch Tiefkühlung in dem flüssigen Sauerstoff des Verdampfungsgefäßes wiederfindet. Der überwiegende Teil des Kryptons ist in dem abziehenden gasförmigen Sauerstoff enthalten, und zwar in etwa fünffacher Konzentration gegenüber der atmosphärischen Luft. Es ist bereits vorgeschlagen worden, das Krypton aus dem gasförmigen Sauerstoff durch selektive Adsorption an Kohle oder Silica Gel zu gewinnen; doch hat dieses Verfahren erhebliche Nachteile, von denen nur die Diskontinuitätlichkeit des Verfahrens, die verhältnismäßig geringe Aufnahmefähigkeit der Adsorptionsmittel für Krypton bei dessen geringen Partialdruck und die schwierige Austreibung und Aufarbeitung des Adsorbates genannt seien. Es ist auch bereits vorgeschlagen worden, das Krypton aus dem flüssigen Sauerstoff zu gewinnen, der in dem Verdampfungsgefäß des Luftzerlegungsapparates anfällt; dabei läßt sich aber aus den obengenannten Gründen keine quantitative Gewinnung des Kryptons erzielen, ferner treten bei der Rektifikation der Flüssigkeit Schwierigkeiten auf durch schnelle Verlegung der Böden mit den im flüssigen Ausgangssauerstoff enthaltenen

festen Verunreinigungen, wie Eis und feste Kohlensäure.

Alle diese Nachteile werden durch das vorliegende Verfahren vermieden. Es wurde nämlich gefunden, daß man das Krypton in höchster Konzentration und Ausbeute gewinnen kann, wenn man es aus dem bei der Zerlegung von Luft durch Tiefkühlung entweichenden gasförmigen Sauerstoff mit kryptonfreiem flüssigem Sauerstoff im Gegenstrom auswäscht. Dieses Resultat war um so überraschender, als es von vornherein unwahrscheinlich war, einen in einem Gase in der äußerst geringen Konzentration von nur etwa 5 Teilen pro Million enthaltenen Stoff mit technischen Waschmethoden mit guter Ausbeute zu gewinnen.

Trotzdem gelingt die Kryptonauswaschung in sehr befriedigender Weise, wenn man sie erfindungsgemäß in einer sehr gut wirkenden Rektifikationssäule durchführt. Dabei wird nach vorliegendem Verfahren ein wesentlich besseres und gleichmäßigeres Arbeiten der Waschvorrichtung dadurch erzielt, daß als Ausgangsstoff gasförmiger, durch Zerlegung von Luft mittels Tiefkühlung entweichender Sauerstoff zur Anwendung gelangt, denn dieser enthält keinerlei Verunreinigungen mehr, die sich in fester Form auf den Rektifikationsböden abscheiden können.

Wesentlich für das Gelingen des Verfahrens ist die Verwendung von kryptonfreiem oder

\*) Von dem Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr. Paul Schuftan in Höllriegelskreuth: b. München.

praktisch kryptonfreiem Sauerstoff als Waschflüssigkeit. Dieser wird erfindungsgemäß dadurch erzeugt, daß ein Teil des Sauerstoffes bei der Zerlegung von Luft mittels Tiefkühlung im oberen Teile der Waschvorrichtung verflüssigt wird.

Die Gegenstromauswaschung des Kryptons aus dem gasförmigen Sauerstoff erfolgt am einfachsten in einem senkrecht stehenden Röhrenbündel, in das der aus dem Verdampfungsgefäß des Luftzerlegungsapparates austretende Sauerstoff unten mit etwa Siedetemperatur dampfförmig eintritt. Das Röhrenbündel wird von außen in geeigneter Weise gekühlt, zweckmäßig durch den abziehenden kalten Stickstoff, dessen Menge und Temperatur zur Bildung genügender Mengen von Waschflüssigkeit (Sauerstoff) ausreicht. Mit der gleichen Wirkung kann die Bildung der Waschflüssigkeit auch in einem Kondensator bewirkt werden, der sich am Kopfe der Waschsäule befindet und mit flüssiger Luft oder mit flüssigem Stickstoff usw. beschickt wird.

Mit besonderem Vorteil wird als Waschvorrichtung eine gut wirkende Rektifikations säule verwendet, in die der vom Verdampfungsgefäß kommende Sauerstoffdampf von unten eintritt, während sich am Kopfe der Säule ein Kondensator befindet. In diesem Falle ist die Auswaschung durch kondensierten flüssigen Sauerstoff infolge des höheren Wirkungsgrades der Säule noch besser.

Die weitere Anreicherung der erhaltenen Waschflüssigkeit an Krypton kann am einfachsten in der Weise erfolgen, daß man die Waschflüssigkeit aus der Waschvorrichtung wieder in das Sauerstoffverdampfungsgefäß des Luftzerlegungsapparates zurückführt. Dabei reichert sich das Krypton mehr und mehr in dem flüssigen Sauerstoff des Verdampfungsgefäßes an, der am Ende der Betriebsperiode des Zerlegungsapparates abgezogen und auf reines Krypton verarbeitet wird.

Eine andere Möglichkeit der Anreicherung, die den Vorteil hat, kontinuierlich Krypton von willkürlich einstellbarer Konzentration zu liefern, besteht darin, daß man den kryptonhaltigen flüssigen Sauerstoff nach Verlassen der Waschsäule auf eine zweckmäßig unter der Waschsäule befindliche Rektifikationssäule auf gibt, die unten beheizt wird. Die aus dieser Zusatzsäule entweichenden Dämpfe werden unten wieder in die Waschsäule zurückgeleitet. In diesem Falle ist zwecks quantitativer Gewinnung des Kryptons am Ende der Betriebsperiode des Zerlegungsapparates auch der flüssige Sauerstoff des Verdampfungsgefäßes in der Rektifikationssäule einzudampfen, oder man läßt dauernd eine kleine Menge von flüssigem Sauerstoff aus dem Verdampfungsgefäß mit in die Zusatzsäule eintreten, um eine Anreiche-

rung von Krypton im Kondensator zu verhindern.

Die Ausführung des Verfahrens sei im folgenden an Hand von zwei Beispielen beschrieben, wobei zwei Spezialfälle herausgegriffen worden sind.

In Fig. 1 bedeutet 1 die Drucksäule, 2 die obere Säule und 3 das Verdampfungsgefäß mit Kondensator eines Luftzerlegungsapparates. Der bei 4 aus dem Verdampfungsgefäß austretende gasförmige kryptonhaltige Sauerstoff wird in das senkrecht stehende Röhrenbündel 5 geleitet, dessen Mantelrohr 6 von dem erzeugten kalten gasförmigen Stickstoff durchströmt wird, der bei 8 austritt. Da der Stickstoff um  $13^{\circ}$  kälter ist als der Sauerstoff und da dessen Menge etwa das Vierfache der Sauerstoffmenge beträgt, findet im oberen Teil von 5 eine reichliche Kondensation von Sauerstoff statt. Die entgegen dem Gasstrom zurückfließende Flüssigkeit wäscht aus dem aufsteigenden gasförmigen Sauerstoff das Krypton aus und wird dabei zum größten Teil wieder verdampft und so an Krypton angereichert. Da der in den oberen Teil des Röhrenbündels gelangende gasförmige Sauerstoff durch die beschriebene Auswaschung von Krypton befreit worden war, gelingt es durch die beschriebene Anordnung also, im oberen Teil des Kondensators eine kryptonfreie Waschflüssigkeit zu erzeugen. Die das Krypton enthaltende Waschflüssigkeit fließt durch 4 in das Verdampfungsgefäß 3 zurück; dort findet eine weitere progressive Anreicherung des Kryptons statt. Am Ende der Betriebsperiode des Zerlegungsapparates wird die praktisch das gesamte Krypton der verarbeiteten Luft enthaltende Flüssigkeit des Verdampfungsgefäßes bei 9 abgezogen und in bekannter Weise auf Reinkrypton verarbeitet.

Bei der Arbeitsweise nach Fig. 2 erfolgt die Auswaschung und Anreicherung des Kryptons in Rektifikationssäulen. Der aus dem Verdampfungsgefäß 3 des Zerlegungsapparates austretende kryptonhaltige Sauerstoff wird in die mit Rektifikationsböden ausgestattete Waschsäule 4 eingeleitet. Die Kondensation der kryptonfreien Waschflüssigkeit erfolgt hier in dem aufgesetzten Kondensator 5, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Dieser wird durch Ventil 8 zugeführt. Die Wirkung der Säule 4 entspricht im Prinzip der beschriebenen Wirkung des Rohrbündels 5 (Fig. 1). Der das Krypton enthaltende, am Fuße der Säule 4 ankommende flüssige Sauerstoff wird auf die unter 4 befindliche Anreicherungssäule 6 abgegeben und dort weiterkonzentriert. Die Heizung dieser Säule erfolgt mit komprimierter Luft, deren Menge durch Ventil 9 geregelt wird. Das hochkonzentrierte Krypton kann aus dem Verdampfungsgefäß 7 im gasförmigen Zustand bei 10 oder auch im flüssigen Zustand abge-

zogen werden. Bei der zuletzt beschriebenen Arbeitsweise ist es möglich, das Krypton in kontinuierlichem Strom und in beliebig regelbarer Konzentration zu erhalten.

5 Die Wirkung der Säule 4 mit Kondensator 5 soll nun an einem Beispiel noch näher erläutert werden.

Es soll angenommen werden, daß in Fig. 2 aus 3 in die Säule 4 100 cbm dampfförmiger kryptonhaltiger Sauerstoff eintreten und daß mit diesem Dampf eine Flüssigkeit mit der 10fachen Kryptonkonzentration im Gleichgewicht steht. Wenn die aus Säule 4 in Säule 6 herunterlaufende Flüssigkeit alles Krypton enthalten soll, so muß deren Menge 10 cbm betragen, d. h. bei Annahme gleicher Verdampfungswärmen von Krypton und Sauerstoff müssen in dem Kondensator 5 10 cbm Sauerstoff kondensiert werden.

Wird die Vorrichtung in Betrieb gesetzt, so kondensiert zunächst in 5 eine kryptonhaltige Flüssigkeit, und zwar wird der erste kondensierende Tropfen entsprechend dem Gleichgewicht die 10fache Kryptonkonzentration besitzen wie der Ausgangssauerstoff; im Laufe der weiteren Kondensation muß jedoch infolge der fortschreitenden Verarmung der Gasphase an Krypton ein immer kryptonärmeres Kondensat anfallen. Im ganzen wird also gleich nach der Inbetriebsetzung die im Kondensator anfallende Flüssigkeit zwar kryptonhaltig sein, aber das Krypton in geringerer Konzentration enthalten, als dem Gleichgewicht mit dem in der Säule eintretenden kryptonhaltigen Sauerstoff entspricht. Beim Herunterrieseln durch die Säule muß sich diese Flüssigkeit mit aufsteigenden Dämpfen ins Gleichgewicht setzen, d. h. aus dem Dampf Krypton aufnehmen, während gleichzeitig die äquivalente Menge Sauerstoff verdampft wird. Die nunmehr in den Kondensator 5 gelangenden Dämpfe werden also bereits kryptonärmer sein als zuerst, infolgedessen auch das entstehende Kondensat. Die Verarmung der aufsteigenden Dämpfe an Krypton geht fortschreitend immer weiter, bis im Beharrungszustand schließlich nur noch kryptonfreier Sauerstoff in den Kondensator 5 gelangen kann, in dem 10 cbm kryptonfreier Sauerstoff kondensiert werden, während 10 Teile Sauerstoff mit dem gesamten Krypton, das im Ausgangssauerstoff vorhanden war, die Säule unten verlassen.

Die Arbeitsweise nach Fig. 1 ist nur in bau-

licher Hinsicht verschieden, die Wirkung aber dieselbe.

Bei einem älteren Verfahren wird der kryptonhaltige Sauerstoff in flüssiger Form oben auf eine Säule aufgegeben. Die abziehenden Dämpfe müssen mit dieser Flüssigkeit im Gleichgewicht stehen, also kryptonhaltig sein, so daß ein erheblicher Teil des Kryptons mit den Dämpfen verlorengehen muß. Demgegenüber ist es 60 erstmalig mit dem neuen Verfahren möglich, das gesamte in der Luft enthaltene Krypton zu gewinnen.

Ein weiterer Vorteil des neuen Verfahrens besteht darin, daß bei der Benutzung gasförmigen Sauerstoffes als Ausgangsmaterial eine Verlegung der Böden durch Verunreinigung nicht erfolgen kann, weil dieser keine nachweisbaren Spuren von störenden Verunreinigungen mehr enthält.

Das beschriebene Verfahren gestattet eine kontinuierliche und quantitative Gewinnung des Kryptons aus der Luft in bisher unerreichter Konzentration; es kann mit den einfachsten Mitteln und ganz geringen Betriebskosten ausgeführt werden. Mit dem Krypton zusammen werden die eingangs erwähnten Stoffe gewonnen, die einen höheren Siedepunkt als Sauerstoff 80 besitzen, insbesondere auch das Xenon.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Gewinnung der Luftbestandteile mit höherem Siedepunkt als Sauerstoff bei der Luftzerlegung durch Tiefkühlung, dadurch gekennzeichnet, daß man den bei der Zerlegung von Luft mittels Tiefkühlung gewonnenen gasförmigen, z. B. Krypton und Xenon enthaltenden Sauerstoff einer Gegenstromwaschung mit praktisch kryptonfreiem flüssigem Sauerstoff unterwirft, der durch Rektifikation des Ausgangssauerstoffes unter Kondensation des kryptonhaltigen Sauerstoffes im oberen Teil der Waschvorrichtung gewonnen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anreicherung der erhaltenen Waschflüssigkeit durch Rückführung dieser in das Verdampfungsgefäß des Zerlegungsapparates oder in einer besonderen Zusatzsäule erfolgt, die zweckmäßig unterhalb der Waschsäule steht und aus der die Dämpfe wieder in die Waschsäule zurückgeleitet werden.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

BERLIN. GEDRUCKT IN DER REICHSDRUCKEREI

BEST AVAILABLE COPY

The diagram illustrates a gas-liquid contact apparatus. It features a main vertical column (1) with internal horizontal trays. A gas inlet (2) is located in the upper section, and a liquid inlet (3) is in the lower section. A catalyst bed (4) is situated in the middle of the column. A side column (5) with vertical tubes is connected to the main column. Gas outlet (6) is at the top of the side column, and liquid outlet (7) is at the bottom. A gas inlet (8) is at the bottom of the side column. A gas inlet (9) is also shown on the side column. The apparatus includes various valves and a pump (10) at the bottom left.

The diagram illustrates a gas chromatograph system with two columns and two detectors. The system includes a gas inlet at the bottom, a pressure gauge (7), and a valve (9). The gas flows through a series of components: a detector (4) with a coil (5), a column (6), a detector (3) with a coil (8), and a column (2). The gas exits the system through a valve (10) and a pressure gauge (9). The diagram is labeled with various components and flow indicators.

**BEST AVAILABLE COPY**